СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1090761 A

3(51) C 25 D 9/08

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ВСЕСОЮЗНАЯ 13 13 БИБЛИОТЕКА

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3471525/22-02
(22) 19.07.82
(46) 07.05.84.Бюл. № 17
(72) Ф.Ф.Ажогин, Т.И.Курилович, А.И.Воробьев, В.Н.Высоцкая и Е.Н.Особенкова
(71) Московский ордена Трудового Красного Знамени вечерний металлургический институт
(53) 621.357.359(088.8)
(56) 1. Заявка Японии № 47-84986, кл. 13 А 41, С 23 F 7/20, 1977.
2. Заявка Японии № 52-4255, кл. 12 А 41, С 23 F 7/20, 1977.
3. Патент ПНР № 76986, кл. С 23 F 7/20, 1976.
4. Авторское свидетельство СССР № 411173, кл. С 23 F 7/18, 1971.

(54)(57) РАСТВОР ДЛЯ КАТОДНОГО НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ, содержащий оксалат железа (II), щавелевую кислоту, перекись водорода, фторид натрия, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения работоспособности электролита и износостойкости пленок, он дополнительно содержит кислый фторид натрия, монофосфат цинка и двуокись марганца при следующем соотношении компонентов, г/л:

Оксалат железа (II)	12-14
Щавелевая кислота	24-28
Перекись водорода (30%-ный раствор)	8-10
Фторид натрия	10-12
Кислый фторид натрия	10-12
Монофосфат цинка	15-20
Двуокись марганца	5-7

(19) SU (11) 1090761 A

Изобретение относится к гальваностегии, а именно к проблеме создания эластичных пленок, предотвращающих схватывание титановых сплавов с инструментом при деформации.

Известен раствор для химического оксалатирования легированной стали, содержащей щавелевую кислоту, кислый фторид аммония, натриевую соль метанитробензосульфокислоты, желатину, окись олова [1].

Известен раствор для химического оксалатирования черных металлов, содержащий щавелевую кислоту, кислый фторид натрия, тиосульфат натрия, нитрат хрома [2].

Известен раствор для химического оксалатирования высоколегированной стали, содержащий щавелевую кислоту, хлорид натрия, тиосульфат натрия, фторид натрия, хлорид железа [3].

Однако данные растворы обладают низкой работоспособностью, обеспечивают получение покрытий только в горячих растворах. Свежесоставленные растворы не позволяют получить качественные покрытия.

Наиболее близким к изобретению является раствор для оксалатирования титановых сплавов, содержащий щавелевую кислоту, оксалат железа (II), перекись водорода, фторид натрия, сульфит натрия (1У) [4].

Однако данный раствор обладает низкой работоспособностью и не позволяет получать качественные износостойкие защитные пленки.

Целью изобретения является повышение работоспособности электролита и повышение износостойкости пленок.

Поставленная цель достигается тем, что раствор для катодного нанесения защитных пленок на титановые сплавы, содержащий оксалат железа (II), щавелевую кислоту, перекись водорода, фторид натрия, дополнительно содержит кислый фторид натрия, монофосфат цинка и двуокись марганца, при следующем соотношении компонентов, г/л:

Оксалат железа (II)	12-14
Щавелевая кислота	24-28
Перекись водорода (30%-ный раствор)	8-10
Фторид натрия	10-12
Кислый вторид натрия	10-12
Монофосфат цинка	15-20
Двуокись марганца	5-7

Процесс нанесения пленок рекомендуют проводить при катодной плотности тока 1-2 А/дм^2 и 18-25°С в течение 1-10 мин.

Концентрация оксалата железа, щавелевой кислоты и перекиси водорода обусловлена эквивалентными количествами, пропорционально которым компоненты вступают во взаимодействие друг с другом

$$2FeC_2O_4 + 4H_2C_2O_4 + H_2O_2 = 2H_3[Fe(C_2O_4)_3] + H_2O.$$

При катодной поляризации титана и его сплавов в подкисленном растворе, содержащем комплексные анионы железа (III) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, происходит восстановление железа (III) до железа (II) с образованием труднорастворимого оксалата железа (II) FeC_2O_4, который осаждается на поверхности титана.

Для улучшения качества оксалатной пленки в раствор вводится монофосфат цинка $Zn(H_2PO_4)_2$. При катодной поляризации за счет увеличения pH приэлектродного слоя создаются условия выпадения трехзамещенного нерастворимого фосфата цинка и железа (II).

Содержание монофосфата цинка ниже 15 г/л приводит к образованию на поверхности титанового сплава тонких несплошных оксалатных пленок. Повышение концентрации монофосфата цинка выше 20 г/л не улучшает качество оксалатных пленок.

С целью окисления осаждающегося на дне ванны избытка оксалата железа (II) - FeC_2O_4 в ванну добавляют нерастворимую двуокись марганца.

$$2FeC_2O_4 + 4H_2C_2O_4 + MnO_2 + 2HF = 2H_3[Fe(C_2O_4)_3] + MnF_2 + 2H_2O.$$

Рекомендуемая концентрация двуокиси марганца (5-7 г/л) превышает эквивалентное количество (3 г/л) и рассчитана на длительное использование электролита, т.е. повышает его работоспособность.

Получению качественных пленок способствует введение в раствор активаторов - фторида натрия и кислого фторида натрия, которые приводят к понижению pH электролита. При концентрации фторидов ниже 10 г/л получаются несплошные пленки, повышение концигурации более 12 г/л не изменяет качество пленки.

Раствор приготавливают следующим образом.

Растворение реактивов проводят в объеме воды в пять раз меньшем, чем рабочий объем, воду подогревают до температуры 45-50°С.

Вначале вводят щавелевую кислоту и тщательно перемешивают до полного растворения. Затем вводят оксалат железа (II) и перемешивают до образования суспензии, после чего добавляют перекись водорода небольшими порциями, не прекращая перемешивания до полного окисления оксалата железа (II) до $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$. После этого выдерживают при 70-75°С в течение 1 ч, периодическом перемешивании и охлаждают до комнатной температуры.

Отдельно приготавливают раствор фторида натрия и кислого фторида натрия, растворяют в небольшом количестве горячей воды каждый в отдельности. Раствор, содержащий $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$, охлаждают и переносят в полиэтиленовую ванну и затем вводят при постоянном перемешивании раствор, содержащий фторид натрия и кислый фторид натрия. Добавляют двуокись марганца и тщательно перемешивают. Монофосфат цинка растворяют в небольшом количестве электролита и вводят в основной раствор. Раствор доводят водой до метки. Раствором соляной кислоты (1:1) pH раствора доводят до 3.

Электролиз проводят со свинцовыми анодами.

Введение процесса оксалатирования при температурах ниже 18°С увеличивает время образования пленки на титане и ухудшает адгезию пленки с поверхностью титана. Повышение температуры раствора выше 25°С приводит к ухудшению качества оксалатной пленки.

Время катодной обработки титанового сплава составляет 1-10 мин. С увеличением времени катодной обработки титана в растворе масса пленки растет и зависимость масса пленки - время обработки имеет параболический характер. Дальнейшее увеличение времени катодной обработки титана приводит к получению толстых рыхлых покрытий.

При плотности тока 1-2 А/дм^2 образуются качественные покрытия. Увеличение плотности тока более 2 А/дм^2 приводит к формированию несплошных пленок с полосами.

В таблице 1 показано влияние состава раствора, плотности тока и времени поляризации на качество пленок на титановом сплаве В-16.

Таблица 1

Состав	Дк, А/дм^2	Время, мин				
		1	2	3	5	10
Без добавок двуокиси марганца и монофосфата цинка	1	Очень тонкие, серые			Серая, плотная	Темно-зеленая, плотная
	2	Серые, тонкие			Серая, с желтым оттенком	Желтый налет
	3	Очень тонкие				То же
	4	То же				Желтый налет
	5	Черные, неравномерные с полосами				
С добавкой двуокиси марганца	1	Плотные, серые				Неравномерные
	2	Черные, несплошные				
	3	с полосами				
	4	Темно-коричневые, несплошные				
	5	с полосами				
С добавкой монофосфата цинка	1	Плотные, серые				
	2	Плотные, серые				
	3	Серо-зеленые, неравномерные, плотные, равномерные				Темно-серые
	4	Неравномерные, темно-серые				
	5					

Продолжение табл. 1

Состав	Дк, А/дм²	Время, мин				
		1	2	3	5	10
С добавками двуокиси марганца и монофосфата цинка	1	+ Плотные, светло-серые	+	+	+ Темно-серые, плотные	+
	2	+ Серо-зеленые, плотные, равномерные	+	+ Темно-серые, плотные	+	+
	3					
	4	Черные, неравномерные с полосами				
	5					

* пленки с хорошим качеством.

Образцы титанового сплава В-16 катодно обрабатывали в течение 5 мин в растворе при плотности тока 2 А/дм², 20°С. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав раствора, свойства электролита и полученных пленок	Содержание, г/л			
	Электролит предлагаемый			Электролит известный
Оксалат железа	12	13	14	32
Щавелевая кислота	24	26	28	50
Пероксид водорода	8	9	10	9
Фторид натрия	10	11	12	30
Кислый фторид натрия	10	11	12	-
Диоксид марганца	5	6	7	-
Монофосфат цинка	15	18	20	-
Сульфат натрия	-	-	-	3
Масса пленки, г/дм²	0,05	0,055	0,062	0,4
Время до полного истирания пленки (износостойкость), мин	10	12	15	6
Работоспособность, м²/л, электролита	0,03	0,033	0,036	0,01
Адгезия	Прочное сцепление с поверхностью			

Износостойкость покрытий оценивают по убыли массы образца при его перемещении по абразивному кругу (величина зерна 0,2 мм, скорость движения 1 м/с) при контактном давлении 1 кг/мм^2.

Работоспособность электролита оценивают по площади поверхности титановых деталей, на которую может быть нанесена качественная оксалатная пленка, полученная из 1 л раствора до его корректирования.

Как видно из полученных данных, предлагаемый электролит обладает более высокой работоспособностью, а полученные пленки - высокой износостойкостью по сравнению с известным электролитом.

Адгезию пленок проверяли методом изгиба листовых титановых образцов ВТ-1 толщиной 0,3 мм с покрытием. Предложенное покрытие не отслаивается от поверхности титана при многократном изгибе до излома, в то время как пленки, полученные из электролита-прототипа, отслаивались при первом перегибе образца на угол 90°.

Таким образом, предлагаемый электролит обладает высокой работоспособностью и может быть использован для получения плотных износостойких пленок на титане и его сплавах, обеспечивающих отсутствие охватывания титана с инструментом при значительных контактных напряжениях.

Составитель Ю.Поздеева
Редактор С.Патрушева Техред Л.Коцюбняк Корректор Г.Решетник

Заказ 3021/25 Тираж 633 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП''Патент'', г. Ужгород, ул. Проектная, 4